

51

Int. Cl.:

C 23 f, 7/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 48 d1, 7/00

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1933 013

Aktenzeichen: P 19 33 013.3

Anmeldetag: 28. Juni 1969

Offenlegungstag: 7. Januar 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Erzeugung von Schutzschichten auf Aluminium, Eisen und Zink

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Gerhard Collardin GmbH, 5000 Köln-Ehrenfeld

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Frielingsdorf, Dr. Hans; 6702 Bad Dürkheim;
Stolzenfels, Günter, 5032 Hürth-Esseren

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1933013

Gerhard Collardin GmbH
Dr. Ar/Ge

5000 Köln-Ehrenfeld, den 27.6.1969
Widdersdorfer Str. 215

P a t e n t a n m e l d u n g

D 3586

"Verfahren zur Erzeugung von Schutzschichten auf Aluminium,
Eisen und Zink"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Schutzschichten auf Aluminium, Eisen bzw. Stahl sowie Zink bzw. verzinkten Oberflächen, mittels saurer Lösungen unter gleichen Arbeitsbedingungen für die genannten Metalle. Das Verfahren wird besonders für Bandmaterial angewendet.

Es ist bekannt, mittels saurer Lösungen auf Stahl und Zink oder verzinkten Oberflächen zur Verbesserung des Korrosionsschutzes und der Haftung von Farb-, Lack- und Kunststoffschichten Schutzschichten aufzubringen. Hierzu hat man bei Stahloberflächen im allgemeinen Phosphatierungs-lösungen und bei Zinkoberflächen Phosphatierungs- und Chromatierungs-lösungen verwendet. Mit diesen Verfahren konnten aber nicht in allen Fällen befriedigende Ergebnisse erzielt werden. Die Phosphatschichten, die an sich einen guten Korrosionsschutz verleihen, haben den Nachteil einer mangelnden Lackhaftung, wenn nach der Lackierung noch eine Verformung vorgenommen wird. Auch die durch nichtschichtbildende Phosphatierungsverfahren erzeugten relativ dünnen Schichten genügen in dieser Hinsicht den Praxisanforderungen nicht. Die genannten Anforderungen werden zwar bei Zink von Chromatschichten besser

009882/2075

erfüllt, aber die Chromatierungsverfahren haben den Nachteil, daß große Mengen Abwasser entgiftet werden müssen und hierdurch die Verfahren besonders aufwendig werden. Auch ist selbst bei den Chromatschichten oft eine bessere Haftung der Lack- und Kunststoffschichten erwünscht. Dies trifft besonders dann zu, wenn es sich um eine Oberflächenbehandlung von feuerverzinktem Stahl handelt.

Auf Aluminium werden im allgemeinen Chromatschichten aufgebracht. Diese Verfahren sind jedoch nicht zum Aufbringen von Schutzschichten auf Eisen und Stahl geeignet. In der Praxis tritt vielfach, besonders in Bandanlagen, das Problem auf, mit den gleichen Verfahren Stahl und verzinkte, insbesondere sendzimir-verzinkte Oberflächen sowie auch Aluminiumoberflächen, zu behandeln. Es ist relativ aufwendig, für jedes der genannten Metalle eine spezielle Lösung zum Einsatz zu bringen.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Erzeugung von Schutzschichten auf Aluminium, Eisen bzw. Stahl und Zink oder verzinkten Oberflächen zu entwickeln, das es gestattet, unter gleichen Arbeitsbedingungen die verschiedenen Metalloberflächen zu behandeln.

Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit einer chromsäure-, phosphorsäure- und oxalsäurefreien Lösung, die komplexe Fluoride des Siliciums, Bors, Titans, Zirkons oder des Eisens in Mengen von 0,1 - 15 g/l, bezogen auf die Metalle und 0,5 - 30 g/l Oxydationsmittel, berechnet als Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat, enthält, bis zur Ausbildung einer Schicht, behandelt und gegebenenfalls anschließend die gebildete Schutzschicht mit Chromsäure und/oder Phosphorsäure enthaltenden Lösungen nachbehandelt wird.

Gerhard Collardin GmbH
D 3586

- 3 -

Als besonders geeignet hat sich die Verwendung von Lösungen der komplexen Fluoride des Siliciums und Bors erwiesen. Hierdurch werden besonders harte und beständige Schichten erzeugt, die neben einem guten Korrosionsschutz einen hervorragenden Haftgrund für Lack- und Kunststoffschichten darstellen, auch wenn diese Schichten nachträglich verformt werden.

Die genannten komplexen Fluoride, die Anwendung finden, sind wasserlösliche Verbindungen, die direkt zugesetzt oder erst in der Lösung gebildet werden. Letzteres kann durch Zusatz wasserlöslicher Salze der Metalle sowie entsprechenden Mengen an Fluoridionen erfolgen. So können beispielsweise auch Titanylsulfat oder Zirkonylchlorid verwendet werden. Das Eisen kann außer als komplexes Fluorid auch beispielsweise als Sulfat, Nitrat oder Chlorid zugefügt werden. Die Behandlungslösungen können auch mehrere der erfindungsgemäßen Metalle enthalten oder Gemische verschiedener Salze der Metalle. Die Fluoridionen werden den Behandlungslösungen, soweit sie nicht in Form der komplexen Fluoride eingeführt werden, als Flußsäure bzw. deren neutrale oder saure Salze zugefügt. Ein geringer Überschuß an Fluoridionen über die für die Bildung der komplexen Fluoride stöchiometrisch notwendige Menge ist zweckmäßig, sofern der gewünschte pH-Bereich eingehalten wird.

Die erfindungsgemäß verwendeten Lösungen enthalten bevorzugt als Oxydationsmittel Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat. Statt des Natriumsalzes kann gewünschtenfalls auch die freie Säure verwendet werden. Bei Verwendung dieses Oxydationsmittels ist es möglich, die Behandlungsdauer der Metalloberflächen in besonders großem Umfange zu variieren.

- 4 -

BAD ORIGINAL

009882/2075

Gerhard Collardin GmbH
D 3586

- 4 -

Es können aber auch anstelle des Nitrobenzolsulfonats andere Oxydationsmittel verwendet werden, wobei vornehmlich solche Oxydationsmittel in Betracht kommen, die als oxydative Beschleunigungsmittel für Phosphatierungs-lösungen bekannt sind, wie beispielsweise Nitrat, Nitrit, Chlorat, Bromat, Wasserstoffperoxyd und dessen Addukte, aliphatische und aromatische Nitro- und Nitrosoverbindungen, wie Nitroguanidin, Pikrinsäure, Nitrophenole sowie Dinitrotoluolsulfonsäure und Chinon. Es können auch Gemische verschiedener Oxydationsmittel eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Oxydationsmittel in Mengen von 2 - 15 g/l, berechnet als Natrium-meta-benzolsulfonat, verwendet.

Wie ferner gefunden wurde, kann die Schichtbildung noch dadurch weiterhin beschleunigt werden, daß man den sauren Lösungen Metallsalze zusetzt, die in der Schicht ein unlösliches Oxyd bilden und in der elektrolytischen Spannungsreihe zwischen Magnesium und Wasserstoff stehen. Vorzugsweise sind dies wasserlösliche Salze des Zinks, Nickels, Cobalts und des III-wertigen Chroms. Die zu verwendenden Mengen betragen etwa 0,1 - 5, vorzugsweise 0,2 - 2 g/l.

Die Behandlungslösungen sollen praktisch frei von Chromsäure bzw. Chrom(VI)-Verbindungen, Oxalsäure oder Oxalaten und Phosphorsäure oder Phosphaten sein. Durch diese Verbindungen bzw. die entsprechenden Anionen wird die erfindungsgemäße Schichtausbildung gestört, da sie selbst schichtbildende Anionen darstellen. Selbst relativ geringe Mengen, z.B. der Phosphate, verringern bereits die Haftung von Lackschichten. Chromsäure und Chrom(VI)-Verbindungen sind außerdem wegen ihrer Giftigkeit und der damit verbundenen aufwendigen Abwasserreinigung auszuschließen.

009882/2075

- 5 -

DAN ORIGINAL

Gerhard Collardin GmbH
D 3586

- 5 -

Der pH-Wert der sauren Lösungen liegt vorzugsweise im Bereich über 3,5 bis 6,8. Insbesondere hat sich ein Bereich von 3,6 - 4,6 als geeignet erwiesen. Die pH-Werteinstellung kann mit Alkalilauge oder Säuren vorgenommen werden.

Die Behandlungsdauer ist vorzugsweise kurz und beträgt im allgemeinen 3 bis 180 Sekunden, insbesondere 5 - 30 Sek. Sie liegt somit so niedrig, daß in Bandanlagen mit sehr hohen Bandgeschwindigkeiten gearbeitet werden kann, ohne daß hierfür besonders große Bäder bzw. Spritzzonen verwendet werden müssen.

Die Anwendungstemperatur der sauren Lösungen liegt zwischen 15 und 95°C, vorzugsweise zwischen 40 bis 65°C. Die Lösungen können im Tauch- oder Streichverfahren, vorzugsweise jedoch im Spritzverfahren oder mittels Rollcoater angewendet werden. Die Metalloberflächen werden vor der erfindungsgemäßen Behandlung gereinigt bzw. entfettet. Diese Reinigung und die Entfettung kann mittels Lösungsmitteln oder durch die üblichen alkalischen, neutralen oder sauren Reiniger vorgenommen werden und richtet sich nach dem Verschmutzungsgrad.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, die erzeugten Schichten nachzupassivieren. Diese Nachpassivierung kann mit einer verdünnten Lösung von Chromsäure und/oder Phosphorsäure bzw. sauren Chromaten und/oder Phosphaten vorgenommen werden. Die Konzentration der Chromsäure und/oder der Phosphorsäure bzw. deren Salzen liegt hierbei im allgemeinen zwischen 0,01 und 5 g/l.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht in der Nachbehandlung der Schutzschichten mittels verdünnter Chrom-

- 6 -

Gerhard Collardin GmbH
D 3586

- 6 -

säure, die Chrom(III)-Ionen enthält. Hierbei liegen die angewendeten Konzentrationen im allgemeinen zwischen 0,2 und 3 g/l CrO_3 und 0,05 bis 1 g/l Cr_2O_3 . Anschließend an die Nachpassivierung werden die Schichten getrocknet. Vor der Nachbehandlung wird zweckmäßig mit Wasser gespült, wenn diese Spülung auch nicht unbedingt erforderlich ist, insbesondere wenn mit geeigneten Abquetschrollen gearbeitet wird.

Gewünschtenfalls kann die Nachbehandlung je nach der Art der Metalloberfläche variiert werden.

Die bei der Nachbehandlung gegebenenfalls anfallenden Mengen an Chromsäurelösungen sind im Vergleich mit den üblichen Chromatierungsverfahren gering und können leicht chargenweise reduziert werden, so daß keine Abwasserschwierigkeiten entstehen.

Die Behandlungsbäder können durch Lösen der oben angeführten Verbindungen oder durch Verdünnen entsprechender Konzentrate hergestellt werden. Sie sind über lange Zeiten verwendbar und können immer wieder mit den Ausgangskomponenten auf Punktkonzanz ergänzt werden. Als Punkte einer Lösung sind hierbei in der üblichen Weise diejenigen ml $\frac{n}{10}$ NaOH verstanden, die von 10 ml Badlösung bis zum Umschlagwert von Bromphenolblau (freie Säure) bzw. Phenothalein (Gesamtsäure) verbraucht werden. Wenn die Bäder mit den gleichen flüssigen oder festen Konzentraten ergänzt werden, kann nach mehrmaligem Ergänzen eine zusätzliche pH-Korrektur notwendig sein.

Aus diesem Grunde werden die Bäder bevorzugt mit Lösungen bzw. Konzentraten ergänzt, die komplexe Fluoride des Eisens, Titans, Zirkons und/oder Siliciums und mindestens ein Oxydationsmittel enthalten und ein Säureverhältnis freie Säure : Gesamtsäure von 1 : 1,05 bis 1 : 3,0, vorzugsweise 1 : 1,5 - 2,5, besitzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren erzeugt auf Aluminium, Eisen bzw. Stahl, Zink und verzinkten Oberflächen gleichermaßen dünne, leicht verformbare, gleichmäßige Überzüge, die einen guten Korrosionsschutz verleihen und eine ausgezeichnete Lackhaftung besitzen. Die Schichten auf Stahl sind mausgrau bis bläulich irisierend, diejenigen auf Zink und Aluminium matthellgrau bis leicht gelblich irisierend. Das Verfahren ist leicht zu handhaben, und die Bäder besitzen sehr lange Standzeiten.

Die gleichen Bäder können unter gleichen Arbeitsbedingungen für alle Arten der genannten Metalloberflächen verwendet werden.

BAD ORIGINAL

- 8 -

009882/2075

Gerhard Collardin GmbH
D 3586

- 8 -

Beispiel 1:

In einer Bandanlage wurden nacheinander Stahl-, verzinkte Stahlbänder sowie Aluminiumbänder mittels einer automatischen Spritzanlage mit einer Expositionszeit von 11 Sek. in allen Behandlungszonen zunächst alkalisch entfettet und mit kaltem Wasser gespült. Anschließend wurden die Oberflächen mit einer Lösung folgender Zusammensetzung

0,5g/l $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
9 g/l $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$
11 g/l Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat

behandelt.

Der pH-Wert der Lösung war 4,0.

Die Temperatur betrug 50°C.

Es wurde dann erneut kalt gespült und mit einer verdünnten Lösung, die 0,06 % CrVI und 0,02 % Cr-III-ionen enthielt, nachpassiviert und getrocknet. Die so ausgebildeten Schichten waren sowohl auf den Stahl- als auch auf den Zink- und Aluminiumoberflächen einheitlich dünn und gut verformbar. Sie stellten einen ausgezeichneten Haftgrund für Farb- und Kunststoffschichten dar. Die Farbe der Schicht war bei den Stahlbändern blau-irisierend, bei den Zinkoberflächen grau bis schwach gelblich und bei den Aluminiumoberflächen hellgrau.

Nach der Lackierung zeigte das Bandmaterial bei einer Erichsen-Tiefung mit Starnschnitt ausgezeichnete Ergebnisse. Weiterhin konnten mit Bändern, die mit diesem Verfahren behandelt und anschließend lackiert waren, Tiefzieh-Vierkantnäpfchen gezogen werden, die an allen Punkten einen einwandfreien Verbund zwischen Zink und Kunststoff einerseits und dem Trägermaterial andererseits zeigten.

009882/2075

- 9 -

Gerhard Collardin GmbH
D 3586

- 9 -

Beispiel 2:

In einer Spritz-Anlage mit Expositionszeiten von 22 Sek. wurden nacheinander Stahlbänder, sendzimir-verzinkte Stahlbänder sowie Aluminiumbänder mit einer Schutzschicht versehen. Dazu wurden die Bänder zunächst alkalisch entfettet, gespült und anschließend mit einer Lösung folgender Zusammensetzung

4,5	g/l	Na_2SiF_6
0,5	g/l	ZnSiF_6
6,0	g/l	Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat

behandelt.

Der pH-Wert der Lösung betrug beim Ansatz 4,4. Die Behandlungstemperatur 60°C. Anschließend wurde mit kaltem Wasser gespült und 6 Sek. mit einer Lösung nachpassiviert, die bei Stahlbändern 0,1 % NaH_2PO_4 und bei sendzimir-verzinkten Bändern 0,02 % Chromsäure enthielt. Danach wurde getrocknet.

Die schichtbildende Behandlungslösung war aber bei allen Bandarten gleich. Mit ihr wurden sowohl auf Aluminium und sendzimir-verzinktem Material als auch auf Stahl dünne, gleichmäßig gute, verformbare Schichten mit ausgezeichneter Haftfähigkeit für Farbe und Kunststoff erhalten.

Bei einem Wechsel von Zink zu Stahloberflächen oder auf Aluminiumoberflächen brauchten weder die Badzusammensetzung noch die Behandlungsbedingungen, wie z.B. Durchlaufgeschwindigkeit (Behandlungszeit), pH-Wert und Badtemperatur verändert zu werden.

Beispiel 3:

Anstelle der in Beispiel 2 genannten Behandlungslösung wurden weiterhin Lösungen folgender Zusammensetzung verwendet, wobei gleichgute Effekte erzielt wurden.

009882/2075

Gerhard Collardin GmbH
D 3586

- 10 -

- a)
- | | |
|---------|--|
| 1,5 g/l | Na [BF ₄] |
| 4,0 g/l | NaNO ₃ |
| 4,5 g/l | Na-meta-NBS |
| 0,2 g/l | Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O |

Der pH-Wert wurde auf 6,6 eingestellt. Die Behandlungstemperatur betrug 35°C und die Behandlungszeit 120 Sekunden.

- b)
- | | |
|----------|--|
| 5,0 g | (NH ₄) ₂ SiF ₆ |
| 0,1 g | NiF ₂ |
| 15,0 g/l | Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat |

Der pH-Wert betrug 4,6, die Behandlungstemperatur 40°C und die Behandlungszeit 60 Sekunden.

Bis zu einer Behandlungstemperatur von 60°C konnten bei Expositionszeiten bis zu 1 Min. noch gleichgute Schichten erzielt werden.

- c)
- | | |
|--------|--|
| 1,5 g | (NH ₄) ₂ [ZrF ₆] |
| 26,0 g | NaNO ₃ |
| 0,5 g | CO(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O |
| 1,0 g | Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat |

Der pH-Wert betrug 5,2, die Behandlungstemperatur 70°C, die Behandlungszeit 30 Sekunden.

Die Schichten wurden auch unter 70°C. z.B. bei 55 - 65°C, und Expositionszeiten von 20 - 60 Sek. gleichgut erzielt.

- 11 -

009882/2076

BAD ORIGINAL

Gerhard Collardin GmbH
D 3586

- 11 -

- d) 3,9 g Na_2SiF_6
 6,1 g Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat
 1,2 g ZnSiF_6

Der pH-Wert betrug 3,6, die Behandlungstemperatur 85°C und die Behandlungszeit 10 Sekunden.

- e) 15,0 g/l $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$
 20,0 g/l Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat
 1,5 g/l ZnF_2

Der pH-Wert der Lösung wurde mit Natronlauge auf pH 4,0 eingestellt. Die Expositionszeit betrug 10 Sekunden und die Temperatur 45°C .

- 12 -


Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Erzeugung von Schutzschichten mittels saurer Lösungen auf Aluminium, Zink und Eisen unter gleichen Arbeitsbedingungen für alle Metalle, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer chromsäure-, phosphorsäure- und oxalsäurefreien Lösung, die komplexe Fluoride des Siliciums, Bors, Titans, Zirkons oder des Eisens in Mengen von 0,1 - 15 g/l, bezogen auf die Metalle und 0,5 - 30 g/l Oxydationsmittel, berechnet als Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat, enthält, bis zur Ausbildung einer Schicht, behandelt und gegebenenfalls anschließend die gebildete Schutzschicht mit Chromsäure und/oder Phosphorsäure enthaltenden Lösungen nachbehandelt wird.
- 2) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit Lösungen, deren pH-Wert über 3,5 - 6,8, vorzugsweise 3,6 - 4,6 beträgt, bei Temperaturen von 40 - 65°C 3 - 180, vorzugsweise 5 - 30 Sekunden behandelt werden.
- 3) Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit sauren Lösungen behandelt werden, die komplexe Fluoride des Siliciums und/oder Bors enthalten.
- 4) Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit sauren Lösungen behandelt werden, die 0,1 - 5 g/l lösliche Metallsalze von Metallen enthalten, die in der Spanreihe zwischen Wasserstoff und Magnesium stehen, und unlösliche Oxide bilden.

Gerhard Collardin GmbH
D 3586

- 13 -

- 5) Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit sauren Lösungen, die als Oxydationsmittel Natrium-meta-nitrobenzolsulfonat enthalten, behandelt werden.
- 6) Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen nach Ausbildung einer Schicht mit einer verdünnten Chromsäure, die Chrom-III-ionen enthält, nachbehandelt werden.
- 7) Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsbad mit Lösungen und/oder Konzentraten ergänzt wird, die komplexe Fluoride des Siliciums, Bors, Titans und/oder Eisens und mindestens ein Oxydationsmittel enthalten und ein Säureverhältnis von freier Säure : Gesamtsäure von 1 : 1,05 bis 1 : 3 besitzen.


(Dr. Arnoldy)
Gen.-Vollm. 23/1958

009882/2075

BAD ORIGINAL